

金属与陶瓷耐高温胶黏剂的研究

郑典模^{1*}, 温爱鹏¹, 徐建国², 兰倩倩¹, 许婷¹

(1. 南昌大学资源环境与化工学院, 江西 南昌 330031; 2. 江西科学院, 江西 南昌 330029)

摘要:以线性酚醛树脂为固化剂, 硅微粉为填料剂, 采用缩合型聚酰胺酸(PAA)对邻甲酚甲醛环氧树脂(ECN)进行改性, 制备一种适用于金属与陶瓷的耐高温胶黏剂。考察了聚酰胺酸的加入量、线性酚醛树脂的加入量对胶黏剂的耐热性和胶结件力学性能的影响, 确定较佳方案: 37.7% 邻甲酚甲醛环氧树脂, 5.7% PAA, 22.6% 线性酚醛树脂, 34% 硅微粉。在此配方下制备的耐高温胶黏剂可使陶瓷与钢件胶结件的剪切强度和弹性模量达到 12.95 MPa 和 27.4 GPa, 胶黏剂热分解温度为 417℃, 力学和耐热性能明显提高。

关键词:耐高温胶黏剂; 邻甲酚甲醛环氧树脂; 线性酚醛树脂; 聚酰亚胺

中图分类号: TQ323

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)01-0136-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.01.033

Study on adhesives for bonding metals to ceramics

ZHENG Dian-mo^{1*}, WEN Ai-peng¹, XU Jian-guo², LAN Qian-qian¹, XU Ting¹

(1. School of Resources Environmental and Chemical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China; 2. Jiangxi Academy of Sciences, Nanchang 330029, China)

Abstract: In order to prepare a heat-resistance adhesive to metal and ceramic, a condensed polyamide acid (PAA) is used to modify the *o*-cresol formaldehyde epoxy resin (ECN) with novolac resin as curing agent and micro SiO₂ as filler. The effects of PAA and novolac resin amount on the thermal resistance property of adhesives and mechanical property of cement parts are studied. The optimal conditions are: 37.7% of *o*-cresol formaldehyde epoxy resin, 5.7% of PAA, 22.6% of novolac resin and 34% of micro SiO₂. Under this condition, the shear strength and the elastic modulus of the adhesive can reach up to 12.95 MPa and 27.4 GPa, respectively. The thermal decomposition temperature of the adhesive is 417℃. These data shows that the mechanical and thermal performances of the adhesive have been significantly improved.

Key words: heat resistant adhesive; *o*-cresol formaldehyde epoxy resin; novolac resin; polyimide

陶瓷材料具有优异的抗腐蚀耐磨损性能, 其耐磨性仅次于金刚石, 而且质量轻, 只有同体积金属的一半, 广泛应用于电子、航空航天、化工、医学等行业^[1-3]。但陶瓷材料存在脆性, 抗震性能差, 不易焊接封装等缺点, 限制了其在许多领域的应用, 因此研究陶瓷与其他材料的连接技术尤其重要^[1]。其中陶瓷和金属材料是 2 种在化学和物理性能存在明显差异的材料, 通常的焊接方法无法使其连结, 采用胶黏剂粘结时, 因其表面的化学键存在较大差异, 材料对力学性能和耐热性要求较高, 普通的胶黏剂无法满足其要求。

目前广泛应用的耐高温胶黏剂有酚醛树脂类、含氮杂环类、环氧树脂类和有机硅类^[4-7]。耐高温环氧树脂胶黏剂具有很强的胶粘性, 优异的综合性能, 使用工艺简便等优点^[8-9]。但是不经改性的环氧胶黏剂机械性能较差, 脆性易裂^[10]。笔者以线性酚醛树脂为固化剂, 利用缩合型聚酰胺酸(PAA)对邻甲酚甲醛环氧树脂进行改性, 并用硅微粉作为增

强填料, 以提高胶黏剂的耐热性和力学性能。

1 实验

1.1 实验主要原料

邻甲酚甲醛环氧树脂(ECN), 工业级, 中昊晨光生产中心生产; 线性酚醛树脂, 工业级, 青岛合力化工有限公司生产; 均苯四甲酸二酐(PDMA), 工业级, 上海太平洋化学品有限公司生产; 4,4-二氨基二苯醚(ODA), 工业级, 上海太平洋化学品有限公司生产; 四氢呋喃(THF), 分析纯, 上海试剂一厂生产; 甲醇, 分析纯, 上海试剂一厂生产; 硅微粉, 自制。

1.2 实验过程

聚酰胺酸的合成: 将一定量 ODA 投入装有混合溶剂[*w*(甲醇):*w*(四氢呋喃) = 1:5]的烧瓶中, 在通入氮气保护条件使其溶解后, 再投入适量的 PDMA, 于一定温度反应数小时, 得到淡黄色黏稠液体聚酰胺酸(PAA)。在 60℃ 降解 0.5 h, 放入冰箱低温环境中待用。

收稿日期: 2015-06-26

基金项目: 江西省研究生创新专项资金项目(YC2014-S013)

作者简介: 郑典模(1953-), 男, 本科, 教授, 主要从事纳米、超细、功能材料的制备应用研究以及精细化学品的研制, 通讯联系人, zhengdianmo@cohu.com。

胶黏剂的制备:将制备的 PAA 按一定比例加入到 ECN 和线性酚醛树脂的混合胶液体中进行改性,机械共混后再将填料硅微粉加入到混合胶液中,使用砂磨多功能机对其进行混合分散,然后在 70℃ 温度下真空去泡、脱除溶剂后,按特定工序粘接钢与陶瓷试件,按 80℃/1 h、120℃/2 h、150℃/2 h、180℃/1 h 固化条件进行固化,再进行相应检测。

1.3 测试与表征

剪切强度测试:按照 GB 228—2010 测定标准,将单面搭接形式(25 mm × 12.5 mm)粘结的陶瓷与钢件试件置于长春试验机研究所生产的电子万能试验机上(如图 1 所示),测定胶黏剂的剪切强度和弹性模量。

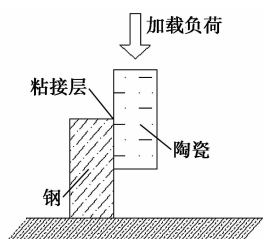


图 1 钢/陶瓷接头搭接方式

耐老化测试:在马弗炉中放置粘结的陶瓷与钢件,在高温条件下保温老化一段时间后,将炉温冷却到室温,按 GB 228—2010 进行室温剪切强度试验。

冷热交变测试:将粘结的陶瓷与钢件试件在高温环境下保温 1 h 后,取出并置于室温环境中。再于高温环境下保温 1 h。按此步骤循环 3 次,然后按照 GB 228—2010 于室温下测胶结件力学性能。

热重分析:采用美国 Thermo Cahn Instruments 公司出品的 Cahn versa Thermo TGA system 热重分析系统。选取的热重扫描温度范围从 100℃ 到 800℃,升温速度为 10℃/min 左右对胶黏剂进行测试。

红外分析:采用美国热电尼高力公司生产的 Nicolet-5700 型傅里叶变换红外光谱仪(IR, KBr 压片)对胶黏剂样品进行红外分析。

2 实验结果与分析

2.1 PAA 用量的影响

2.1.1 PAA 的用量对胶黏剂的力学性能的影响

取 37.7% ECN 树脂,22.6% 线性酚醛树脂,34% 无机填料硅微粉,加入不同量的 PAA 制成胶黏剂,粘结试件在 80℃/1 h、120℃/2 h、150℃/2 h、180℃/1 h 固化条件进行固化,探讨 PAA 对胶黏剂

力学性能的影响,结果如图 2 所示。

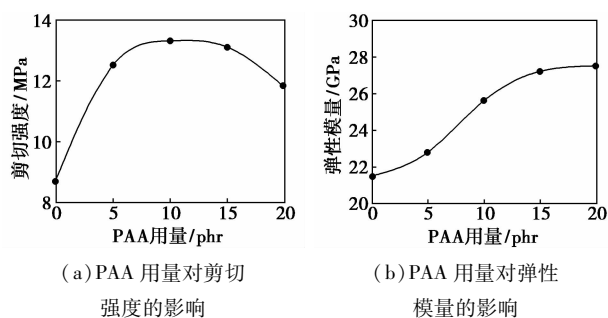


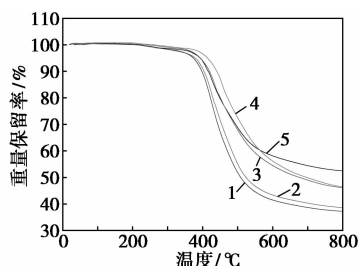
图 2 PAA 用量对剪切强度和弹性模量的影响

由图 2(a) 可以看出,在 ECN/邻甲酚甲醛环氧树脂体系中加入 PAA 使其在室温中的剪切强度有了明显增强。其根本原因是 PAA 加入到体系后,具有极性的钢材表面能和 PAA 上的羧基极性基团有效键合;另一方面,PAA 上的羧基极性基团能有效地催化促进 ECN/邻甲酚甲醛环氧树脂体系打开环氧基,从而使固化物的大分子共聚物增多,内聚强度得到增强。但 PAA 的加入量过大,其剪切强度反而减小,这是因为过量的 PAA 在高温固化时产生过量聚酰亚胺导致,聚酰亚胺本身粘结强度不高。

由图 2(b) 可以看出,在 ECN/邻甲酚甲醛环氧树脂体系中加入 PAA 使其固化物的弹性模量迅速得到提高。这是因为在 ECN/邻甲酚甲醛环氧树脂体系中加入 PAA 进行固化后,其胶黏剂体系中的柔性醚键起到了增强刚性链结构韧性的作用。随着 PAA 加入量的增加,其弹性模量增加趋势也慢慢平缓。实验过程中观察发现,随着 PAA 加入到体系中,显著改善了固化物的脆性,试件连接面测试时也出现了韧性断裂。

2.1.2 PAA 的用量对耐热性的影响

取在 37.7% ECN 树脂,22.6% 线性酚醛树脂,34% 无机填料硅微粉加入不同量的 PAA,PAA 加入到 ECN/线性酚醛树脂胶黏剂体系中固化后胶膜的热重曲线如图 3 所示。由图 3 可知,随着 PAA 用量的增加,固化物的热分解温度先增加后减小。在 PAA 加入量为 15 phr 时,胶黏剂的热分解温度达到最大,为 417℃。而不加 PAA 时,热分解温度为 356℃,提高了近 60℃,且峰终温度为 700℃ 时,余重剩余量为 53.3%,其曲线中只有 1 个失重峰,由此表明这 3 种物质相容性很好,PAA 自身发生的酰亚胺化和 ECN 与 PAA 的固化反应相互协同,形成了互穿交联网络结构,使得胶粘体系的耐热性能提高。



1—0 phr;2—5 phr;3—10 phr;4—15 phr;5—20 phr

图 3 PAA 对热重曲线图的影响

2.2 线性酚醛树脂用量的影响

2.2.1 线性酚醛树脂对胶黏剂的力学性能的影响

取 37.7% ECN 树脂, 5.7% PAA, 34% 无机填料硅微粉, 加入不同量的线性酚醛树脂制成胶黏剂, 粘结试件并在 80°C/1 h、120°C/2 h、150°C/2 h、180°C/1 h 固化条件进行固化, 探讨线性酚醛树脂对胶黏剂力学性能的影响, 结果如图 4 所示。

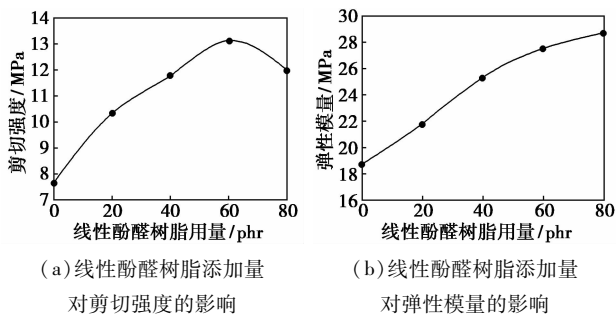


图 4 线性酚醛树脂对剪切强度和弹性模量的影响

由图 4 可以看出, 剪切强度随着线性酚醛树脂添加量的增加先增大后减小, 而弹性模量随着线性酚醛树脂添加量的增加呈一直上升的趋势。这是因为线性酚醛树脂能与环氧树脂网络结构进行反应, 从而生成半互穿网络型聚合物的两相体系, 降低固化物的内应力, 使其具有优良的可塑性, 因此胶黏剂的韧性得到了提高, 弹性模量也随之上升, 界面粘结力也随之上升, 提高了胶黏剂的剪切强度。但过量未参与反应的线性酚醛树脂的粘结性能较差, 会影响胶黏剂的剪切强度, 导致界面粘附力下降, 使剪切强度下降。在线性酚醛树脂为 60 phr 时, 剪切强度为 13.12 MPa, 弹性模量为 27.5 GPa, 此时综合力学性能较优良。

2.2.2 线性酚醛树脂对胶黏剂的耐热性能的影响

取 37.7% ECN 树脂, 5.7% PAA, 34% 无机填料硅微粉, 加入不同量的线性酚醛树脂制成胶黏剂, 固化后胶膜中线性酚醛树脂用量对胶黏剂的耐热性能影响如图 5 所示。由图 5 可以看出, 随着线性酚

醛树脂用量的增加, 体系的热分解温度也随之变化。当线性酚醛树脂的用量为 60 phr 时, 胶黏剂的热分解温度达到最高, 为 411°C。其耐热性能的提高是因为线性酚醛树脂含量适当时, 固化速度与分相速度相对匹配, 使得 ECN 与 PAA 具有优良的相容性, 体系中 PAA 具有较大体积分数, 能与 ECN 的环氧基团发生反应, 而线性酚醛树脂可以打开剩余的邻甲酚甲醛环氧树脂中的环氧基团, 从而进行加成聚合反应, 同时线性酚醛树脂连续贯穿环氧树脂的网络结构, 形成高交联密度的胶黏剂结构, 提高其耐热性和热分解温度。当线性酚醛树脂用量超过 60 phr 时, PAA 的体积分数相对减小, 被其富集相包含的环氧树脂相对较小, PAA 多以分散相形式分散在 ECN 连续相中, 形成的复杂大分子型类酯接枝共聚物较少, 使得其耐热性降低。

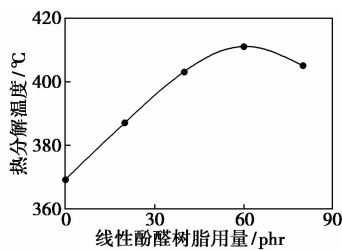
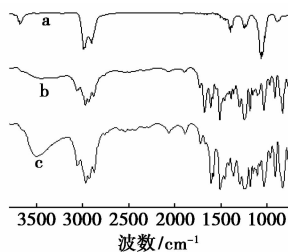


图 5 线性酚醛树脂用量对固化物热分解温度的影响

2.3 固化机理的分析

纯 ECN、PAA、改性后的胶黏剂胶液的红外光谱图如图 6 所示。由图 6 可以看出, 曲线 1 中在 916 cm^{-1} 附近的峰为环氧基的特征吸收峰, 而在曲线 3 中此峰基本消失, 说明固化后环氧基已经基本不存在。曲线 2 中在 830 cm^{-1} 处的吸收峰为环氧基的吸收峰, 1510 cm^{-1} 处的吸收峰为仲胺基的吸收峰, 1594 cm^{-1} 处的吸收峰为苯环特征峰, 前两者苯环强度比值在曲线 3 中都相应减小了, 这说明 PAA 中的环氧基团和仲胺基与 ECN 发生了反应。曲线 3 中在 3500 cm^{-1} 处的吸收峰为新出现的—OH 的特征峰。



1—ECN;2—PAA;3—改性后的胶黏剂胶液

图 6 红外谱图

红外光谱分析证明了固化后 ECN 的环氧基开环后和 PAA 上的胺基、羧基等基团上的活泼氢进行反应,加入线性酚醛树脂后,环氧树脂中的环氧基团与线性酚醛树脂发生反应,在一定程度上形成半互穿网络结构的共聚物。其存在的几种反应如图 7 所示。(I)为 PAA 自身发生酰亚胺化生成聚酰亚胺;(II)为 PAA 中基团上的活性氢打开 ECN 上的环氧基团,发生网络互穿交联反应;(III)为线性酚醛树脂的酚羟基与 ECN 的环氧基团进行反应;(IV)为 PAA 中的羧基与线性酚醛树脂的酚羟基进行的反应。

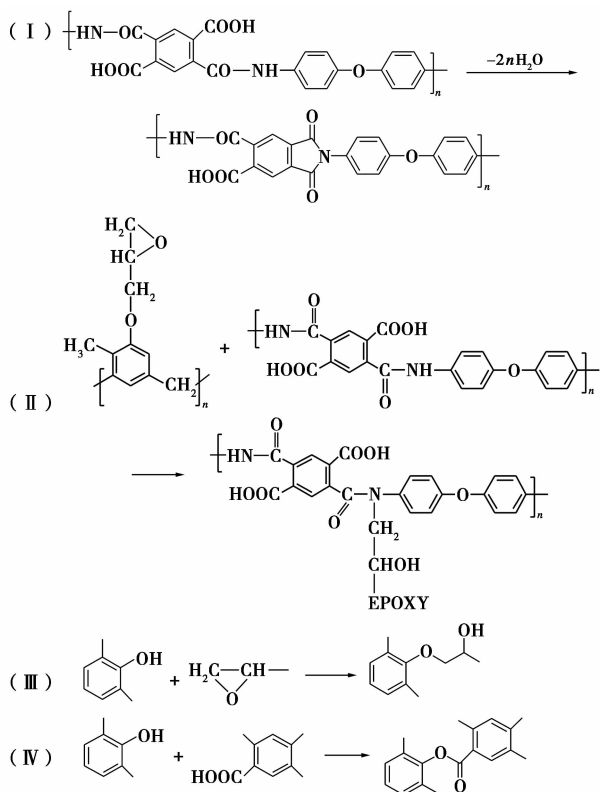


图 7 主要固化反应

2.4 验证实验

用 PAA 改性 ECN,以线性酚醛树脂为固化剂,硅微粉为无机填料,制备耐高温胶黏剂的较佳工艺条件:37.7%的 ECN,22.6%的线性酚醛树脂,5.7%的 PAA,34%的硅微粉。制备的胶黏剂在一定条件下进行耐热老化实验,并对其力学性能进行测试,数据如表 1 所示。

经弹性性能测试,该配方制备的胶黏剂的室温弹性模量为 27.4 GPa。在经历 250℃ 的冷热交变测试后,压剪强度可达 11.42 MPa,从破坏模式来看,该胶黏剂对陶瓷的粘合强于对钢材的粘合。

表 1 胶黏剂耐高温老化性能

测试项目	压剪强度/MPa			
	室温	200℃/48 h	250℃/24 h	冷热交变实验
实验 1	13.35	12.43	11.32	10.67
实验 2	12.87	12.56	11.15	10.94
实验 3	12.64	12.39	11.78	10.52
均值	12.95	12.46	11.42	10.71
破坏模式	钢表面剥离	钢表面剥离	钢表面剥离	钢表面剥离

3 结论

(1)以硅微粉为增强填充物,线性酚醛树脂为固化剂,用合成的 PAA 改性 ECN 制备胶黏剂,能制备出运用于金属与陶瓷之间粘结的耐高温胶黏剂。

(2)热重分析表明,PAA 和线性酚醛树脂的加入极大地提高了胶黏剂的耐热性能,热分解温度可达 417℃,700℃ 的热失重剩余量达 53.3%。

(3)以 37.7% 的 ECN,22.6% 的线性酚醛树脂,5.7% 的 PAA,34% 的硅微粉制备的胶黏剂按特定工序粘接钢/陶瓷试件,剪切强度和弹性模量达到 12.95 MPa 和 27.4 GPa,耐热性能显著提高。

参考文献

- [1] 董柳杉,罗瑞盈.一种新型陶瓷用耐高温胶黏剂的研制与性能研究[J].表面技术,2012,(6):58-61.
- [2] Causse N,Dantras E,Tonon C,et al. Environmental ageing of aerospace epoxy adhesive in bonded assembly configuration[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,2013,114(2):621-628.
- [3] Saleema N,Gallant D. Atmospheric pressure plasma oxidation of AA6061-T6 aluminum alloy surface for strong and durable adhesive bonding applications[J]. Applied Surface Science,2013,282:98-104.
- [4] 高广颖,刘哲,沈镭.耐热环氧胶黏剂的研究进展[J].化工新型材料,2012,(9):12-13.
- [5] 徐建国,郑典模.耐高温胶黏剂的研究进展[J].江西化工,2005,(1):32-34.
- [6] Strzemiescka B,Voelkel A,Hinz M,et al. Application of inverse gas chromatography in physicochemical characterization of phenolic resin adhesives[J]. Journal of Chromatography A,2014,1368:199-203.
- [7] Wang M,Liu J,Du H,et al. A new practical inorganic phosphate adhesive applied under both air and argon atmosphere[J]. Journal of Alloys and Compounds,2014:219-221.
- [8] 姚海松,刘伟区,侯孟华,等.耐高温高韧性胶黏剂用环氧基材的研制[J].现代化工,2005,(S1):234-236.
- [9] 董雅丽,郑环宇,许慧.纳米材料在胶黏剂中的应用与研究进展[J].材料导报,2011,(S2):26-29.
- [10] 周浩然,孔德忠,刘达.聚酰胺酸改性环氧树脂耐热性的研究[J].湖南大学学报:自然科学版,2009,(7):56-58. ■